

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

24 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011135 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 19/08, F01N 3/08, B01D 53/86  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009743  
(22) 国際出願日: 2003年7月31日 (31.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-224025 2002年7月31日 (31.07.2002) JP  
特願2002-224126 2002年7月31日 (31.07.2002) JP  
特願2002-321886 2002年11月5日 (05.11.2002) JP

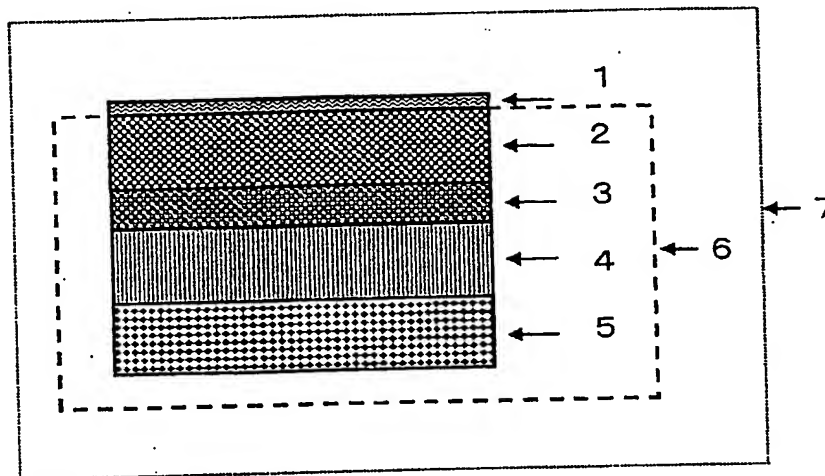
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 淡野 正信 (AWANO, Masanobu) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 藤代 芳伸 (FUJISHIRO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 黄海鎮 (HAE, Jin Hwang) [KR/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 神崎 修三 (KANZAKI, Shuzo) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). ブレディヒンセルゲイ (BREDIKHIN, Sergei) [RU/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL REACTION SYSTEM OF ELECTROCHEMICAL CELL TYPE, METHOD FOR ACTIVATION THEREOF AND METHOD FOR REACTION

(54) 発明の名称: 電気化学セル型化学反応システム、その活性化方法及び反応方法



(57) Abstract: A chemical reaction system which allows the clarification of nitrogen oxides with a low electric power consumption and with high efficiency, even when excess oxygen is present in an exhaust gas; a method for using the system; a method for activating the system; and a reaction method for oxidizing or reducing by the use of an oxidation-reduction reactor with high selectivity without the need of the supply or exchange of a reducing agent or an oxidizing agent.

(57) 要約: 本発明は、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応システム、その使用方法、その活性化方法、及び酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元する反応方法に関する。

Best Available Copy



志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携  
リサーチセンター ファインセラミックス技術研究  
組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 片山  
真吾 (KATAYAMA, Shingo) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知  
県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地  
の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研  
究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 平  
松 拓也 (HIRAMATSU, Takuya) [JP/JP]; 〒463-8687 愛  
知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番  
地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術  
研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP).  
塩野 修 (SHIONO, Osamu) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県  
名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1  
志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携  
リサーチセンター ファインセラミックス技術研究  
組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒103-0022 東  
京都 中央区日本橋室町 1丁目6番1号 真洋ビル6階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 電気化学セル型化学反応システム、その活性化方法及び反応方法

## 5 技術分野

本発明は、電気化学セル型化学反応システムに関するものであり、更に詳しくは、例えば、酸素を含む燃焼排ガスから窒素酸化物を効率的に浄化する化学反応システムに関するものである。本発明は、上記化学反応システムの化学反応部の一部に、被処理物に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入し、排ガス中から酸素と窒素酸化物を上記微小反応領域内の特定構造により分離吸着することにより、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理することを可能とする新しい化学反応器を提供するものとして有用である。

また、本発明は、省エネルギー型電気化学反応システム及びその活性化方法に関するものであり、更に詳しくは、例えば、酸素を含む燃焼排ガスから窒素酸化物を効率的に浄化する化学反応システム、その使用方法及びその活性化方法に関するものである。本発明は、例えば、排ガス中の窒素酸化物を電気化学反応システムで浄化する際に、酸素分子が表面に吸着して反応性が低下することに対し、少ない消費電力で上記化学反応システムを再活性化し、高効率に被処理物質の化学反応を行うことを可能とする、新しい化学反応システム、その使用方法及びその活性化方法を提供するものとして有用である。

更に、本発明は、酸化還元反応器による反応方法に関するものであり、更に詳しくは、酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器を用いて、例えば、有機物  
有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア等を酸

化する化学反応方法、あるいは有機物、酸素、水、窒素酸化物等を還元する化学反応方法、に関するものである。本発明は、前記酸化還元反応器を用いて、例えば、燃焼器等の排ガスから窒素酸化物を除去する方法を提供するものとして有用である。

5

#### 背景技術

ガソリンエンジンから発生する窒素酸化物の浄化は、現在、三元系触媒による方法が主流となっている。しかし、燃費向上を可能とするリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンにおいては、燃焼排ガス中に酸素が過剰に存在するため、三元系触媒表面への酸素の吸着による触媒活性の激減が問題となり、窒素酸化物を浄化することができない。

一方、酸素イオン伝導性を有する固体電解質膜を用いて、そこへ電流を流すことにより、排ガス中の酸素を触媒表面に吸着させることなく除去することも行われている。触媒反応器として提案されているものとして、電極に両面を挟まれた固体電解質に電圧を印加することにより、表面酸素を除去すると同時に窒素酸化物を酸素と窒素に分解するシステムが知られている。

しかしながら、上記方法では、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合、共存している酸素と窒素酸化物の吸着分解反応サイトが同一の酸素欠陥よりなるため、酸素分子に対する窒素酸化物の吸着確率は、分子選択性及び共存分子数比から見て著しく低くなり、このため、窒素酸化物を分解するには多量の電流を流す必要があり、消費電力が増大するという問題点を有する。

このような状況の中で、本発明者らは、既に、化学反応器において、カソードの内部構造を、同層上部にナノメートルサイズの貫通孔を取り巻いて、電子伝導体とイオン伝導体がナノメートルからミクロン以下の

25

サイズで相互に密着したネットワーク状に分布する構造とすることで、被処理物質の化学反応を行う際に妨害ガスとなる過剰な酸素を低減させることにより、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できることを見出している（特願 2001-225034）。しかし、その際に、  
5 この方法では、同層上部を通過してきた被処理ガス中に残存する酸素分子は、依然として窒素酸化物より優先的に反応サイトに吸着分解されるため、消費電力の低減は不十分であった。

また、この方法では、共存酸素分子の除去のためには連続的に電流を供給する必要がある、消費電力の低減は不十分であるという問題があった。  
10 た。

一方、化学反応、特に、酸化還元反応には、種々の触媒を使用することが多く、均一系触媒や不均一系触媒が使用されている。均一系触媒に比べて、貴金属やゼオライトなど固体触媒を使用する不均一系触媒では、反応物と触媒との分離が容易であることが利点である。しかしながら、不均一系触媒では、触媒を分離するのは容易であるが、原料と反応物  
15 が同一空間内に存在するために、必要な生成物を未反応原料や副生成物などと分離して精製している。このような分離精製の必要がない方法として、反応分離膜を利用した方法が検討されている（化学総説 No. 41「高次機能触媒の設計」日本化学会編（1999）p. 131）。

20 反応分離膜を利用した方法とは、例えば、酸素透過膜を用いてメタンの酸化カップリング反応でエタンを合成する場合（ $3\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）には、 $\text{CH}_4$  / 触媒 / 酸素透過膜 /  $\text{O}_2$  のように、 $\text{CH}_4$  と  $\text{O}_2$  とを酸素透過膜で分離し、 $\text{CH}_4$  側の透過膜壁に適切な触媒を置いて、この触媒上に酸素透過膜を通して  $\text{O}_2$  を活性化させ、エタンの選択合成を行う。水素透過膜を用いて同じ反応を実施する  
25 場合には、 $\text{CH}_4$  / 触媒 / 水素透過膜 /  $\text{O}_2$  のように、やはり  $\text{CH}_4$  と

5  $O_2$  の間に水素透過膜を置くが、メタンの脱水素活性を有する触媒を透過膜壁上に付けることが必要となる。反応分離膜に応用される膜は、大別すると透過物質の透過機構によって、多孔質膜、金属膜、イオン伝導体膜、混合導伝体膜などがある。多孔質膜で分子が選択的に透過できるのはゼオライトのようなナノ孔を有するものであるが、ピンホールのない緻密なゼオライト膜の合成が確立されていない。

金属膜の中でも反応分離膜として応用されているものは、Pd膜、Pd-Au合金膜である。いずれも水素の反応分離膜（水素透過膜）として応用されている。水素透過膜の駆動力としては膜両面での濃度差（水素分圧差）が利用されている。イオン伝導体膜（電解質膜）の主なものとして、水素イオン伝導体と酸素イオン伝導体がある。イオン伝導体膜を反応分離膜として利用する場合、イオンが伝導する駆動力は電場勾配であるために膜の両側に電極を設置し、両極間を電線で電氣的に接続する。イオンが膜中を透過するが、同時に電荷を中和するために、導線（外部回路）を通じて電子の移動が起こる。混合導伝体膜においては、膜中をイオンと電子（又は正孔）がともに伝導可能であるために、電子をおくるための導線と電極が不要となる。しかし、イオンの駆動力は、膜両面での濃度差を利用することになる。

特に、イオン伝導体膜を用いた反応分離膜では、電場勾配を駆動力とするために、濃度差に関係なく、反応を進めることができる。但し、電極は必要であり、電極は電子伝導性を有し、酸化や還元反応に不活性で安定な物質が使用される。例えば、Pt、Pdなどの貴金属、炭素、酸化雰囲気においては、 $LaCoO_3$  系、 $LaFeO_3$  系、 $LaMnO_3$  系、 $LaCrO_3$  系などの電子伝導性酸化物等が使用される。水素イオン伝導体膜を利用した反応分離膜の一例として、エチレン中の微量アセチレンの選択的水素化除去がある。 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$  / Cu 電極 / 水

素イオン伝導体膜／Pt黒電極／H<sub>2</sub>のような反応器を構成して、電極間に電気を印加するとアセチレンが選択的に水素化（還元）して、エチレン中の不純物であるアセチレンがエチレンとなって除去できる。このような反応がおこるのは、アセチレンとCu電極の強い親和性と、水素イオン伝導体膜を通して送られてくる原子状水素の発生に起因する。

また、酸素イオン伝導性を有する固体電解質膜を利用した反応分離膜の一例として、排気ガス中の窒素酸化物の還元除去がある。反応器として提案されているものとして、電極に両面を挟まれた固体電解質に電圧を印加することにより、表面酸素を除去すると同時に窒素酸化物を酸素と窒素に分解するシステムが開発されている。ここで、関連する先行技術を提示すると、先行技術文献には、酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの両面に白金電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物と酸素に分解することが提案されている（J. Electrochemical Soc.、122、869（1975））。また、先行技術文献には、酸化イットリウムで安定化したジルコニアの両面にパラジウム電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物と炭化水素、酸素の混合ガス中において窒素と酸素に分解することが提案されている（J. Chem. Soc. Faraday Trans.、91、1995（1995））。このように、イオン伝導体膜に電極を施して電極間に電圧を印加して電場勾配を駆動力する反応分離膜では、反応物や生成物の濃度差に依存せずに反応を進めることができるとともに、イオン伝導体膜を通してくるイオン種は、電極上で活性化されたり、イオン伝導体と電極界面で分子が分解しやすく、酸化還元を容易に行うことができる。

しかしながら、イオン伝導体膜に電極を施して電極間に電圧を印加して電場勾配を駆動力する反応分離膜による反応方法は、酸化還元能は高

5

## 発明の開示

10

20

25



ムに通電することで酸素分子をイオン化して除去して再活性化することが可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の第2の態様の課題は、上記問題点を解決することにより、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、酸素分子と窒素酸化物分子に対する選択的吸着性を有する物質に対して、窒素酸化物を吸着しやすくすることにより、窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らし、同時に、一定量の酸素の吸着後に通電処理することにより化学反応システムを再活性化して、更に、低消費電力により高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応システムを提供することにある。

更に、本発明の第3の態様は、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を解決することが可能な酸化還元反応器における新しい反応方法を確立することを目標として開発されたものであって、酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元することが可能な新規反応方法を提供することを目的とするものである。

次に、本発明の第1の態様について更に詳細に説明する。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムに係るものであり、この化学反応システムは、前記被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応部と、好ましくは、酸素のイオン化を阻害するためのバリア層とからなる。

被処理物質の化学反応を行う化学反応部は、好ましくは、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、還元相からのイオンを伝導するイオン伝導相と、このイオン伝導相を伝導したイオンから電子を放出させる酸化相とを備えている。

本発明において、好ましくは、被処理物質が、燃焼排ガス中の窒素酸

化物であり、還元相において窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、イオン伝導相において酸素イオンを伝導させる。しかし、本発明における被処理物質は、窒素酸化物に限定されるものではない。本発明の化学反応器によって、二酸化炭素を還元して一酸化炭素を生成でき、メタンから水素と一酸化炭素との混合ガスを生成でき、あるいは水から水素を生成できる。

化学反応システムの形態は、例えば、管状、平板状、ハニカム状等であってよいが、特に、管状、ハニカム状のように、一対の開口を有する貫通孔を一つ又は複数有しており、各貫通孔中に化学反応部が位置していることが好ましい。

上記化学反応において、還元相は、多孔質とし、反応の対象とする物質を選択的に吸着することが好ましい。還元相では、被処理物質中に含まれる元素へと電子を供給しイオンを生成させ、生成したイオンをイオン伝導相へ伝達するために、導電性物質からなることが好ましい。また、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることがより好ましい。還元相は、これらの物質を少なくとも二相以上積層した構造であってもよい。

還元相として用いられる導電性物質及びイオン導電性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。被処理物質を選択的に吸着するバリウム含有酸化物やセオライト等も還元相として用いられる。前記物質の少なくとも1種類以上を、少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質との混合質として用いることも好ましい。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又

は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。還元相が前記物質を少なくとも二相以上積層した構造からなることも好ましい。より好ましくは、還元相は、白金等の貴金属からなる導電性物質相と酸化ニッケルとイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの混合物相の二相を積層した構造からなる。

イオン伝導相は、イオン伝導性を有する固体電解質からなり、好ましくは、酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが挙げられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、高い導電性と強度を有し、長期安定性に優れたイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアが用いられる。

酸化相は、イオン伝導相からのイオンから電子を放出させるため、導電性物質を含有する。電子及びイオンの伝達を促進するため、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることが好ましい。酸化相として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが用いられる。

バリア層は、酸素分子を表面吸着した際に、酸素イオンを生成するた

めに必要な電子の供給を防ぐため、化学反応部、特に、還元相による供給電子が表面に到達することを抑止する材料及び構造を有する。このバリア層は、イオン伝導体又は混合導電体又は絶縁体であることが望ましく、混合導電体の場合は、電子伝導性が大きいと電子伝導の抑止効果が低下するため、電子伝導性の割合が極力小さいことが望ましい。

本発明は、上記化学反応部における、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元性雰囲気若しくは減圧下で熱処理を行うことにより、上記化学反応部の一部に、被処理物に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入したことを特徴としている。本発明では、上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成すること、また、カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入したこと、また、カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を形成し、同層内に、上記酸化還元反応が行われる、ナノメートル～マイクロメートルの大きさの微小反応領域を導入したこと、が特徴点としてあげられる。

化学反応部中のカソード上部に位置する作動電極層は、先に見出された高効率での被処理物質の吸着分解（特願2001-225034）に加え、酸素分子の吸着と被処理物質の吸着を、各々の反応に適した別々の物質により同時に行うことが可能な構造を有するものである。即ち、図2に例示したように、酸化物の還元により生成、若しくは、当初から含まれる金属相（高反応性を得るためには、望ましくは、超微粒子（10 nm～100 nm程度の粒子径）の態様）と、その近傍に存在するイオン伝導相の酸素欠乏部とが接し、接点の周辺に数 nm から数 10 nm

以下の微小空間部を介在することにより、導入された被処理ガス中の酸素分子が酸素欠乏部に、被処理物が金属相に各々選択的に吸着分解されることで、消費電力が著しく低減される。接点周辺の空間の大きさが数10nm以上になると、ガス分子の平均自由行程より大きくなる結果、  
5 分離吸着効果は次第に減少し、若しくは接点周辺部の形成領域が100nmより大きくなること、即ち、デバイ長及び酸素欠損の拡散長より十分大きくなる結果としても、被処理ガスに対する選択分離浄化性能は低減する。

また、金属相と酸素欠乏部とは、その生成メカニズムから通常は接点  
10 を形成するが、上記の選択分離機能が作用するためには、必ずしも接触する必要はない。即ち、通電により、金属相（反応前には酸化物相）からの電子供与によるイオン伝導相中の酸素の移動の結果、形成される酸素欠乏部と金属相とが、その形成後に熱収縮などの作用で接触を失うとしても、本発明の作用である被処理ガスに対する選択分離機能の重大な  
15 妨げとなるものではない。

このような構造は、先に見出された構造の形成に必要な熱処理プロセス（ジルコニア-酸化ニッケル系で1400～1450℃大気中での熱処理）に加え、化学反応システムへの通電又は還元雰囲気若しくは減圧  
20 下で熱処理を行うことにより形成される。即ち、上記構造は、比較的容易に還元されやすい酸化物を用い、数100℃以上の高温下で通電すること、若しくは水素雰囲気等の還元雰囲気若しくは減圧下で熱処理を施すことで還元相を形成することが必要条件である。

その過程で、酸化還元反応による結晶相の体積変化により、被処理ガスの導入に適したナノメートルからミクロンメートルサイズの空孔の生成、還元相の再結晶による超微粒子化、更には、酸化還元反応を通じた  
25 イオン伝導相の酸素欠乏部の形成等の、高効率反応に好ましい微細構造

が同時に形成されることが、特に、通電処理の場合により好ましく生じる。

このような構造を構成する物質としては、イオン伝導相と電子伝導相の組合せ、混合伝導相同士又はこれとイオン伝導相、電子伝導相との組合せが可能である。被処理物を窒素酸化物とした場合、還元相としては、

5 ニッケル等の金属相が高選択吸着性を示すためにより好ましい。  
本発明では、上記微小反応領域の全体若しくは一部を構成する物質が、被処理物質に対して酸化及び還元作用を及ぼす。上記金属相は、例えば、上記化学反応システムへの通電処理又は還元雰囲気中での熱処理により、電子伝導体又は混合導電体の一部若しくは全部にわたり発生させた、酸化還元反応により生成した金属相の超微粒子からなる。また、上記酸素欠乏部は、上記化学反応システムへの通電処理又は還元雰囲気中での熱処理により、イオン伝導体又は混合導電体の一部若しくは全部にわたり発生させた、酸化還元反応により生成した酸素欠乏層からなる、

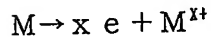
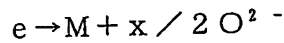
10 上記微小反応領域では、イオン伝導体と電子伝導体は、少なくとも1カ所において直接接触している構造を有するか、又はその製造過程において接触している。

本発明の化学反応システムは、上記化学反応部における、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子

20 伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電処理又は還元雰囲気若しくは減圧下で熱処理を行うことにより、上記化学反応部に、被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入することにより作製できる。上記物質が接している界面を構成する際に、いずれか一方又は両方が還元状態にあることが好ましい。

25 本発明は、上記化学反応が、物質、又はエネルギーの変換反応であること、上記被処理物質が、窒素酸化物であること、上記化学反応が、窒

素酸化物の還元分解であること、上記化学反応が、一般式： $MO_x + x$



(M：金属、O：酸素原子、e：電子)

5 であること、が好ましい。

次に、本発明の第2の態様について更に詳細に説明する。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムに係るものであり、この化学反応システムは、前記被処理物質の前記化学反  
10 応を進行させる化学反応部と、好ましくは、酸素のイオン化を阻害する  
ためのバリア層とから構成される。

被処理物質の化学反応を行う化学反応部は、好適には、被処理物質中  
に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、還元相  
からのイオンを伝導するイオン伝導相と、このイオン伝導相を伝導した  
15 イオンから電子を放出させる酸化相とを備えているが、これらに限らず  
、これらと同等の機能を有する酸化及び／又は還元触媒、すなわち、酸  
化触媒、還元触媒、又は酸化還元触媒を基本単位として構成することも  
適宜可能である。この場合、それらの構成成分は特に制限されない。

本発明において、好ましくは、被処理物質が、燃焼排ガス中の窒素酸  
20 化物であり、還元相において窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成さ  
せ、イオン伝導相において酸素イオンを伝導させる。しかし、本発明に  
おける被処理物質は、窒素酸化物に限定されるものではない。本発明の  
化学反応器は、二酸化炭素を還元して一酸化炭素を生成すること、メタ  
ンから水素と一酸化炭素との混合ガスを生成すること、あるいは水から  
25 水素を生成すること、に適用することができる。

化学反応システムの形態としては、例えば、管状、平板状、ハニカム

状等が例示されるが、特に、管状、ハニカム状のように、一対の開口を有する貫通孔を一つ又は複数有しており、各貫通孔中に化学反応部が位置していることが好ましい。

上記化学反応部において、還元相は、多孔質とし、反応の対象とする物質を選択的に吸着する物質からなることが好ましい。還元では、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給し、イオンを生成させ、生成したイオンをイオン伝導相へ伝達するために、導電性物質からなることが好ましい。また、還元相は、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることがより好ましい。還元相は、これらの物質の少なくとも2相以上が積層した構造であってもよい。

還元相として用いられる導電性物質及びイオン導電性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。被処理物質を選択的に吸着するバリウム含有酸化物やセオライト等も還元相として用いられる。前記物質の少なくとも1種類以上を、少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質との混合質として用いることも好ましい。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。還元相が前記物質を少なくとも二相以上積層した構造からなることも好ましい。より好ましくは、還元相は、白金等の貴金属からなる導電性物質相と酸化ニッケルとイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの混合物相の二相を積層した構造からなる。



イオン伝導相は、イオン伝導性を有する固体電解質からなり、好ましくは、酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが挙げられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、高い導電性と強度を有し、長期安定性に優れたイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアが用いられる。

酸化相は、イオン伝導相からのイオンから電子を放出させるため、導電性物質を含有する。電子及びイオンの伝達を促進するため、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることが好ましい。酸化相として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが用いられる。

バリア層は、酸素分子を表面吸着した際に、酸素イオンを生成するために必要な電子の供給を防ぐことを目的とするものである。あるいは、酸素イオンが化学反応部内において、導電性酸化物（例えば、酸化ニッケル）の還元反応により生成した金属（例えば、金属ニッケル）が再酸化されることを防ぐ目的で設置され、化学反応部、特に還元層による供給電子が表面に到達することを抑止する材料及び構造を有する。このバリア層は、イオン伝導体又は混合導電体又は絶縁体であることが望まし

く、混合導電体の場合は電子伝導性が大きいと電子伝導の抑止効果が低下するため、電子伝導性の割合が極力小さいことが望ましい。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための、酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、酸化及び／又は還元触媒を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、例えば、上記化学反応部のカソードとアノードの間に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴としている。本発明では、上記化学反応部として、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部の一部に被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたこと、また、上記化学反応部として、酸素及び被処理物質の各々に対して選択性を有する還元相と、還元相に被処理物質を効率的に供給して処理するために必要なマイクロメートル以下の細孔を有する化学反応部を用いたこと、また、上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成した化学反応部を用いたこと、また、上記化学反応部として、カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたこと、更に、上記化学反応部として、カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を有し、同層内に、上記酸化還元が行われる、ナノメートル～マイクロメートルの大きさの微小領域を導入した化学反応部を用いたこと、

25 5 10 15 20 25

が好適な例としてあげられる。

化学反応部中のカソード上部に位置する作動電極層は、本発明者らにより、先に見出された高効率での被処理物質の吸着分解（特願 2 0 0 1 - 2 2 5 0 3 4）に加え、酸素分子の吸着と被処理物質の吸着を、各々の反応に適した別々の物質により同時に行うことが可能な構造を有するものである。すなわち、酸化物の還元により生成もしくは当初から含まれる金属相（高反応性のためには、望ましくは超微粒子（1 0 ~ 1 0 0 nm 径）の態様）と、その近傍に存在するイオン伝導相の酸素欠乏部（デバイ長による計算からの推定値では 5 nm 程度の領域）とが、接しており、かつ接触部周辺に数〜数 1 0 0 nm 程度の微小空間が共存することにより、導入された被処理ガス中の酸素分子が酸素欠乏部に、被処理物が金属相に各々選択的に吸着分解されることで、消費電力が著しく低減される。

このような構造は、先に見出された構造の形成に必要な熱処理プロセス（ジルコニア-酸化ニッケル系で 1 4 0 0 ~ 1 4 5 0 °C 大気中での熱処理）に加え、化学反応システムへの通電処理又は還元雰囲気等での熱処理を行うことにより形成される。即ち、比較的容易に還元されやすい酸化物を用い、数 1 0 0 °C 以上の高温下で通電することで還元相を形成する。その過程で、酸化還元反応による結晶相の体積変化により、被処理ガスの導入に適したナノメートルからミクロンメートルサイズの空孔の生成、還元相の再結晶による超微粒子化、更には、酸化還元反応を通じたイオン伝導相の酸素欠乏部の形成等の、高効率反応に好ましい微細構造が形成される。図 4 に、上記方法で形成された、作動電極層の内部構造として望ましい局所構造の一例を示す。

このような微細構造を構成する物質としては、イオン伝導相と電子伝導相の組合せ、混合伝導相同士又はこれとイオン伝導相、電子伝導相との組合せが可能である。被処理物を窒素酸化物とした場合、還元相とし

ては、ニッケル等の金属相が高選択的吸着性を示すためより好ましい。

化学反応システムを再活性化させるためには、従来技術として既に記述した還元剤の導入による方法以外に、炭素等が予め化学反応システムに一体化された構造を形成し、化学反応時に炭素が酸化することにより、酸化された金属相を還元する方法も提案されている（K. Miura et al., Chemical Engineering Science 56, 1623 (2001)）。しかし、これらの方法では、還元剤を必要とし、還元剤がなくなると再活性化が不可能となるため、システムを長期にわたり使用し、又は連続使用するためには、電気的な再活性化手法が好ましい。

本発明では、化学反応システムが性能低下した際にのみ通電等を行うことで、化学反応部中の酸素欠乏部に吸着した酸素をイオン化してポンピングすることにより除去することが可能である。また、還元相の再賦活を同時に行うことも可能である。これにより、本発明では、従来の電気化学セル方式で必要とされた酸素ポンピングのための電流量に比べて電流量を著しく低減することが可能である。

本発明における酸素ポンピングによる再活性化は、化学反応システムが400～700℃の状態、同システムに通電若しくは電圧印加又は還元雰囲気等で熱処理することで行われる。本発明では、上記化学反応システムにおいて、温度を400～700℃に保ちないしは同温度域で昇温又は降温し、カソードとアノードの間に1分～3時間の通電若しくは電界印加処理を行うことが好ましい。この場合、通電電流5mA～1A又は印加電圧0.5V～2.5Vを加え、電気化学反応を生じさせること、酸素分圧が0%～21%（大気中）で通電若しくは電界処理を行うことが好ましい。処理温度はシステムを構成する材料及び構造により異なるが、例えば、固体電解質としてイットリア安定化ジルコニアを用

いる場合は560℃付近、セリア系の場合は450℃付近が好ましい。

また、本発明では、上記化学反応システムにおいて、温度を500℃以上に保ちないしは同温度域で昇温又は降温し、還元性雰囲気若しくは減圧下で熱処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法

5 が提供される。

処理温度及び構成材料の条件に加え、通電電流量、印加電圧、通電時間及び雰囲気中の酸素分圧又は全圧力条件は可変である。例えば、固体電解質としてイットリア安定化ジルコニア、作動電極材料として酸化ニッケルとジルコニアを用いた場合には、100mA、2Vで1時間（酸素10%）の通電処理により、処理前と同等の窒素酸化物の分解性能を回復する。なお、酸素吸着による劣化の程度は、100時間の連続運転（通電なし）で約20%であり、上記通電処理により性能が繰り返し回復される。

15 次に、本発明の第3の態様について更に詳細に説明する。

本発明では、酸素イオン伝導体の固体電解質としては、使用温度において $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の導電性を有するものが用いられる。 $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満では導電率が低すぎて十分な速度で酸化された還元体（R）あるいは還元された酸化体（ $\text{RO}_x$ ）を電気化学的に還元あるいは酸化することができないし、また、内部抵抗によるエネルギー損失が大きすぎて実用的ではない。このような酸素イオン伝導体の固体電解質としては、例えば、 $\text{ZrO}_2$ 系、 $\text{CeO}_2$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{LaGaO}_3$ 系酸化物が例示される。 $\text{ZrO}_2$ 系酸化物では、YやSc等で安定化することもできる。また、 $\text{CeO}_2$ 系酸化物では、GdやSm等で安定化することもできる。また、複数の酸素イオン導伝体を複合あるいは積層して使用してもよい。特に、安定性の観点から、窒素酸化物除去

の目的には、 $ZrO_2$  系酸化物が好ましい。

また、本発明では、電子伝導体からなる電極材料として、使用温度において  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  以上の導電性を有するものが使用される。1

$0^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  未満では導電率が低すぎて十分な速度で酸化された還

5 元体 (R) あるいは還元された酸化体 ( $RO_x$ ) を電気化学的に還元あるいは酸化することができないし、また、内部抵抗によるエネルギー損失が大きすぎて実用的ではない。電子伝導体からなる電極材料としては、例えば、金属、ステンレス、合金、電子伝導性酸化物、グラファイト  
10 やガラス状カーボンなどの炭素等が例示される。更に、具体的例としては、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマ  
イト等の金属酸化物が用いられる。複数の電子伝導体を複合あるいは積層して使用してもよい。また、酸素イオン導伝体の固体電解質と複合、  
あるいは酸素イオン伝導性と電子伝導性の混合導伝体としてもよい。更  
15 に、電極材料は還元体あるいは酸化体と複合してもよい。特に、安定性の観点から、窒素酸化物除去の目的には、Au、Pt、Ag、Pd、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物、Mn 酸化物、あるいはこれらの組み合わせが好ましい。

本発明で用いる還元体 (R) とは、金属あるいは亜酸化物から成り、  
20 反応目的である酸化物  $AO_x$  ( $x$  は A の酸化数の  $1/2$ ) を還元する能力のあるものであればよく、特に限定されないが、好適には、例えば、Mg や Ca 等のアルカリ土類金属、Ti、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn 等の遷移金属、Al、Ga、In、Sn 等の金属、あるいは Ti (III)、V (IV、III、II)、Cr (III、II)、Mo (IV、III、II)、W (V、IV、III、II)、Mn (III、II)、Fe (II)、Cu (I) 等の亜酸化物が例示される。特に、選択反応  
25

性の観点から、窒素酸化物除去の目的には、Ni、Cu、Feから選ばれる1種以上の元素を50%以上含む金属あるいは亜酸化物が好ましい。

本発明の酸化還元反応器による反応方法で還元できる酸化物 $AO_x$ （ $x$ はAの酸化数の $1/2$ ）は、例えば、酸素を含有する有機物、酸素、水、窒素酸化物等であり、これらを該酸化還元反応器で $AO_{x-y}$ （ $0 < y \leq x$ ）の還元物に還元することができる。酸化物 $AO_x$ の還元は、反応時間、印加電圧等の反応条件を制御することで、完全に還元したA（ $y = x$ ）まで、あるいはその途中の部分還元 $AO_{x-y}$ （ $0 < y < x$ ）まで還元することができる。

本発明で用いる酸化体（ $RO_x$ ）とは、酸化物から成り、反応目的である化合物Aを酸化する能力のあるものであればよく、特に限定されないが、好適には、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Pd、Pt、Rh、Au、Ir等の遷移金属酸化物、Al、Ga、In、Sn等の金属酸化物が例示される。特に、選択反応性の観点から、炭化水素、有機塩素化合物の酸化反応の目的には、Ni、Cu、Ag、Ptから選ばれる1種以上の元素を50%以上含む酸化物が好ましい。

本発明の酸化還元反応器による反応方法で酸化できる化合物Aは、例えば、有機物、有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア等であり、これらを該酸化還元反応器で $AO_y$ の酸化物に酸化することができる。特に、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素からアルコールやカルボン酸への部分酸化、及びダイオキシン等の有機塩素化合物を酸化分解することができる。化合物Aの酸化は、反応時間、印加電圧等の反応条件を制御することで、完全に酸化した $AO_y$ （ $y = x$ ）まで、あるいはその途中の部分酸化 $AO_{x-y}$ （ $0 < y < x$ ）ま

で酸化することができる。

本発明で用いる酸化還元反応器は、還元反応器として使用する場合には、例えば、還元体 (R) / 電極 / 酸素イオン伝導体 / 電極のような配列にし、また、酸化反応容器として使用する場合は、電極 / 酸素イオン  
5 伝導体 / 電極 / 酸化体 ( $RO_x$ ) のように配列する。また、還元体 (R) と電極、電極と酸化体 ( $RO_x$ ) は、それぞれ両者の混合相でもよい。特に、窒素酸化物除去の目的には、窒素酸化物還元体のサイズが  $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。 $10\text{ nm}$  未満では活性が高く成りすぎて、他の酸化物も還元したりして窒素酸化物を選択的に還元することが  
10 難しい。 $1\text{ }\mu\text{m}$  を越えると、窒素酸化物還元体の有効表面積が小さくなり、効率よく還元することが難しい。また、還元体 (R) を含む層、あるいは酸化体 ( $RO_x$ ) を含む層は、酸化還元反応を効率よく進めるために細孔を有する多孔体であってもよい。

本発明で用いる窒素酸化物還元体は、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe  
15 酸化物、Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の酸化物系電子伝導体と、酸素イオン伝導体の固体電解質を接触させ、該電子伝導体にカソード電流を流して酸化物系電子伝導体の一部を還元することにより、酸化還元反応器に組み上げた状態で製造することができる。本発明で用いる酸化還元反応器では、酸化物  $AO_x$  を還元させるために還元体 R が酸化した  $RO_y$  を元の還元体 R に再生するために、電極に通電して電気化学的に  $RO_y$  を R に還元することができ、あるいは化合物 A を酸化させるために酸化体  $R'O_x$  が還元した  $R'O_{x-y}$  を元の酸化体  $R'O_x$  に再生するために、電極に通電して電気化学的に  $R'O_{x-y}$  を  $R'O_x$  に酸化することができる。電極間の通電による還元体 R あるいは酸化体  $R'O_x$  への再生は、酸化還元反応中でも行うことができ、又は、一定の間隔をもって通電再生することもできる。  
25



本発明の酸化還元反応器による反応方法では、作動温度は、酸素イオン伝導体である固体電解質の導電性が十分得られる  $300^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  が好ましいが、酸化還元反応は、室温等の低温で行って、還元体 R あるいは酸化体  $\text{R}'\text{O}_x$  を電気化学的に再生するときのみ前記温度に加熱して再生することもできる。本発明では、使用する還元体 (R) あるいは酸化体 ( $\text{R}'\text{O}_x$ ) は、酸化還元反応器で行われる反応によって、それらの酸化あるいは還元電位に合わせた材料を任意に選べるので、所望の反応に好適な条件で、選択性の高い反応を行うことができる。

#### 10 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施態様に係る化学反応システムの構成図である。

図 2 は、作動電極層の内部構造として望ましい局所構造の一例である。

15 図 3 は、本発明に係る化学反応システムによる窒素酸化物の除去性能と通電電流量との関係を、既存研究成果及び本発明者らによる既出願リアクターの性能と比較して、表した性能図である。

図 4 は、作動電極層の内部構造として望ましい局所構造の一例である。

20 図 5 は、通電処理による窒素酸化物の浄化性能の回復状態を示す図である。

#### 符号の説明

- 1 バリア層
- 2 作動電極層
- 25 3 カソード (還元相)
- 4 イオン伝導相

- 5    アノード（酸化相）
- 6    化学反応部
- 7    化学反応システム

5    発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の第1の態様の実施例を図面に従って説明する。図1は、本発明の一実施態様に係る化学反応システムの構成図である。被処理物であるガスの流れに対し、化学反応システム7を構成する化学反応部6は、作動電極層2、カソード（還元相）3、イオン伝導相4、アノード（酸化相）5の順に上流側から位置し、その上流側にバリア層1が位置する。すなわち、被処理ガスは、1から5の順に通過する。

図2は、本発明に係る作動電極層2における望ましい内部局所構造の微小反応領域の一例である。以下、被処理物質として、窒素酸化物を用いた場合について具体的に説明する。

15

実施例1

イオン伝導相4として、イットリアで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。還元相3は、白金及びジルコニアの混合層、作動電極層2は、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物からなる膜とした。白金膜は、イオン伝導相4の片面に面積約1.8cm<sup>2</sup>となるようにスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合膜は、白金膜上に白金膜と同一面積となるようにスクリーン印刷した後、1450℃で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合比は、モル比で6：4とした。還元相を形成したイオン伝導相4の他方の面に面

20

25

積約  $1.8 \text{ cm}^2$  となるように白金膜をスクリーン印刷した後、 $1200^\circ\text{C}$  で熱処理することにより形成し、酸化相 5 とした。バリア層 1 はイットリア安定化ジルコニアを用い、スクリーン印刷と  $1400^\circ\text{C}$  の熱処理により、約 3 ミクロンの膜厚で作動電極層 2 の上部に形成した。更に、カソード 3 とアノード 5 の間に  $1.2 \text{ V} - 25 \text{ mA}$  の電流を通電しながら温度を  $650^\circ\text{C}$  に上昇させ、1 時間保った後で通電停止、徐冷した。

このようにして形成した本発明の化学反応システムによる窒素酸化物の処理方法を、次に示す。被処理ガス中に化学反応システム 7 を配置し、還元相 3 と酸化相 5 に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流電圧を印加して電流を流した。評価は、反応温度  $500^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  の範囲で行った。被処理ガスとして、一酸化窒素  $1000 \text{ ppm}$ 、酸素 2%、ヘリウムバランスのモデル燃焼排ガスを流量  $50 \text{ ml/min}$  で流した。化学反応器に流入前後における被処理ガス中の窒素酸化物濃度を化学発光式  $\text{NO}_x$  計で測定し、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化率を求め、浄化率が 50% となるときの電流密度及び消費電力を測定した。

化学反応器を反応温度  $600^\circ\text{C}$  に加熱し、化学反応部に通電を行った。この時、電流量の増加と共に窒素酸化物の浄化率は向上し、電流密度  $31 \text{ mA/cm}^2$ 、消費電力  $61 \text{ mW/cm}^2$  の時に窒素酸化物は約 50% に減少した。図 3 に、本発明の化学反応リアクターの性能例を、既出願リアクターの性能及び既存の研究成果と比較して記載する。この図から、本発明の化学反応リアクターの性能が、既存研究成果と比べて優れていることが明らかである。

## 実施例 2

実施例 1 と同様に行った化学反応システムの、作製プロセス最終段階の通電加熱処理について、カソード 3 とアノード 5 の間に 1.2 V - 25 mA の電流を通電しながら温度を 650℃ に上昇させ、1 時間保った後で通電停止、徐冷するサイクルを 4 回繰り返し、処理回数と窒素酸化物処理能力との関係を調べた。この時、2 サイクル処理時に電流密度 25 mA/cm<sup>2</sup>、消費電力 49 mW/cm<sup>2</sup> で窒素酸化物の除去率 50 % に達し、更に、3 サイクル処理時には、電流密度 24 mA/cm<sup>2</sup>、消費電力 47 mW/cm<sup>2</sup> 減少したが、4 サイクル処理時の結果は、3 サイクル処理時とほぼ同等の値であった。

## 実施例 3

実施例 1 と同様で作製した化学反応システムについて、反応を阻害する共存酸素量の量、及び被処理物である窒素酸化物の濃度に対する、反応性の変化を調べた。実施例 1 と同様の実験条件で、(a) 酸素量を 2 % から 10 % に増大させた場合、(b) 窒素酸化物の濃度を 1000 ppm から 500 ppm に減少させた場合の 50 % 分解時の電流密度及び所要電力を測定したところ、各々 (a) 電流密度：55 mA/cm<sup>2</sup>、所要電力：150 mW/cm<sup>2</sup> (b) 電流密度：20 mA/cm<sup>2</sup>、所要電力：37 mW/cm<sup>2</sup> となり、本発明の化学反応システムが、共存酸素量が多い場合でも相対的な処理能力としては向上すること、希薄な窒素酸化物濃度に対して著しい性能向上が認められることが明らかとなった。

以下、本発明の第 2 の態様の実施例を図面に従って説明する。図 1 は、本発明の一実施態様に係る化学反応システムの構成図である。被処理

物であるガスの流れに対し、化学反応システム 7 を構成する化学反応部 6 には、2 から 5 の順に、作動電極層、カソード（還元相）、イオン伝導相、及びアノード（酸化相）が上流側から位置し、バリア層 1 が、その上流側に位置する。すなわち、被処理ガスは、1 から 5 の順に通過する。

以下、被処理物質として窒素酸化物を対象とした場合について具体的に説明する。

#### 実施例 4

- 10   イオン伝導相 4 として、イットリアで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。還元相 3 は、白金及びジルコニアの混合層、作動電極層 2 は、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物からなる膜とした。白金膜は、イオン伝導相 4 の片面に面積約  $1.8 \text{ cm}^2$  となるようにスクリーン印刷した
- 15   た後、 $1200^\circ\text{C}$  で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合膜は、白金膜上に白金膜と同一面積となるようにスクリーン印刷した後、 $1450^\circ\text{C}$  で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合比は、モル比で 6 : 4 とした。還元相を形成したイオン伝導相 4 の他方の面に面積約  $1.8 \text{ cm}^2$  となるように白金膜をスクリーン印刷した後、 $1200^\circ\text{C}$  で熱処理することにより形成し、酸化相 5 とした。バリア層 1 はイットリア安定化ジルコニアを用い、スクリーン印刷と  $1400^\circ\text{C}$  の熱処理により、約 3 ミクロンの膜厚で作動電極層 2 の上部に形成した。更に、カソード 3 とアノード 5 の間に  $1.2 \text{ V} - 25 \text{ mA}$  の電流を通電しながら温度を  $650^\circ\text{C}$  に上昇させ、1 時間保った後で通電停止、徐冷した
- 25   。

このようにして形成した本発明の化学反応システムによる窒素酸化物の処理方法を次に示す。被処理ガス中に化学反応システム7を配置し、還元相3と酸化相5に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流電圧を印加して電流を流した。評価は、通電時のシステム性能評価を600℃で行い、無通電時は反応温度350℃で行った。被処理ガスとして、一酸化窒素1000ppm、酸素2%、ヘリウムバランスのモデル燃焼排ガスを流量50ml/minで流した。化学反応システムへの流入前後における被処理ガス中の窒素酸化物濃度を化学発光式NOx計で測定し、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。  
10 窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化率を求め、浄化率が50%となるときの電流密度及び消費電力を測定した。

即ち、測定開始時に化学反応器を反応温度600℃に加熱し、化学反応部に通電を行った。この時、電流量の増加と共に窒素酸化物の浄化率は向上し、電流密度31mA/cm<sup>2</sup>、消費電力61mW/cm<sup>2</sup>の時  
15 に窒素酸化物は約50%に減少した。

この化学反応システムに対して、更に、通電開始後1時間で通電を中止して、そのまま窒素酸化物の分解率の測定を継続したところ、通電停止直後に窒素酸化物の分解率が約10%低下したものの、その後は漸減傾向を示し、合計5日間(120時間)の連続測定でも5%以下の低下にとどまり、時間経過と共に浄化率の低減が認められた。この結果、合計120時間における窒素酸化物の浄化反応に必要とした電力量を浄化率35%における計算値と比較すると、本発明により連続通電の場合に比べて少なくとも約84分の1以下に減少することが確認された。

## 25 実施例5

実施例4と同様の化学反応システム構成条件において、実用条件への

適合性を検討するために、酸素量を 2 % から 10 % に増大させ、窒素酸化物の濃度を 1000 ppm から 500 ppm に減少させて窒素酸化物の除去性能を調べた。システムへの通電は、実施例 4 と同様の温度及び電力条件で 10 分間の通電を 3 回繰り返して行った。図 5 に示すように、

5 窒素酸化物の分解率は、測定開始直後に 15 % 以上低減し、更に、測定開始後約 20 時間で窒素酸化物分解率 30 % を下回るレベルとなったが、その後は漸減して 100 時間を経過した付近からはほとんど平衡状態に達した。200 時間経過後に、同様の通電処理を再度行うことにより、第 1 回目とほぼ同様の時間経過による窒素酸化物分解率の変化を示した。

10 た。

#### 実施例 6

実施例 4 と同様の化学反応システム構成条件において、システムの還元雰囲気処理による活性化を評価した。共存酸素量 2 %、システム作動

15 温度 650 °C、窒素酸化物濃度 1000 ppm において、50 % 窒素酸化物分解時の所要電力が約 68 mW / cm<sup>2</sup> の化学反応システムに対して、通電停止後 48 時間（窒素酸化物分解率約 38 % に低減）の時点で、温度を 800 °C に上昇させ、水素 5 % アルゴン 95 % の還元性ガスを 10 時間フローさせた後、窒素酸化物浄化性能を測定したところ、約 2

20 % の性能改善が認められた。

次に、実施例に基づいて本発明の第 3 の態様を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 7

25 酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm

mの円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40：60とした複合体とした。還元体層は、鉄、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で30：30：40とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で60：40とし、複合体として作製した。

このように作製した酸化還元反応器で、10%CO<sub>2</sub>共存下でH<sub>2</sub>Oの還元によるH<sub>2</sub>合成を行った。400～800℃の温度条件で、電極間に通電することにより、CO<sub>2</sub>存在下にもかかわらず、H<sub>2</sub>Oを選択的に還元してH<sub>2</sub>を90%の転換率で製造することができた。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同H<sub>2</sub>Oを選択的に還元してH<sub>2</sub>を50～80%の転換率で製造し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して還元体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50～80%の転換率でH<sub>2</sub>を再度製造することができた。

#### 実施例8

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40：60とした複合体とした。窒素酸化物還元体層は、酸化ニッケルと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40：60とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で60：40と



して複合体として作製した。500℃にして電極間に通電することにより、窒素酸化物還元体層の酸化ニッケルを一部100nmサイズの金属ニッケル粒子に還元して最終的な窒素酸化物還元体層を形成した。

このように作製した酸化還元反応器で、5%O<sub>2</sub>共存下で窒素酸化物  
5 であるNO1000ppmの還元除去を行った。400～700℃の温度条件で、電極間に通電することにより、O<sub>2</sub>存在下にもかかわらず、70%の転換率でNOを選択的に還元した。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同NOを50～80%の転換率で選択的に還元し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して還元体  
10 を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50～80%の転換率でNOを再度還元することができた。

#### 実施例9

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。電極層は、ランタンマンガンナイトと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で50:50とした複合体とした。  
窒素酸化物還元体層は、酸化ニッケルと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40:60とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、La-Sr-Ca-Fe-Oで作製した。500℃にして電極間に通電することにより、窒素酸化物還元体層の酸化ニッケルを一部50nmサイズの金属ニッケル粒子に還元して最終的な窒素酸化物還元体層を形成した。

25 このように作製した酸化還元反応器で、10%O<sub>2</sub>共存下で窒素酸化物であるNO1000ppmの還元除去を行った。400～700℃の

温度条件で、電極間に通電することにより、 $O_2$  存在下にもかかわらず、65%の転換率でNOを選択的に還元した。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同NOを50-80%の転換率で選択的に還元し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して還元  
5 体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50-80%の転換率でNOを再度還元することができた。

#### 実施例 10

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40:60とした複合体とした。酸化層は、酸化銀、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で30:30:40とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化  
15 酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で60:40とし、複合体として作製した。

このように作製した酸化還元反応器で、5%CO共存下で $CH_4$ の部分酸化による $CH_3OH$ 合成を行った。400~600℃の温度条件で  
20 、電極間に通電することにより、CO存在下にもかかわらず、 $CH_4$ を選択的に酸化して $CH_3OH$ が転換率95%で製造できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同 $CH_4$ を選択的に酸化して $CH_3OH$ を60-80%の転換率で製造し、転換率が60%以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止  
25 めて、上記と同様に反応を行ったところ、60-80%の転換率で $CH_3OH$ を再度製造することができた。

## 実施例 1 1

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 : 60 とした複合体とした。酸化層は、酸化銅、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 : 30 : 30 とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、ランタンマンガンナイトと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 60 : 40 とし、複合体として作製した。

このように作製した酸化還元反応器で、10% CO 共存下でダイオキシンの酸化分解を行った。400~600℃の温度条件で、電極間に通電することにより、CO 存在下にもかかわらず、80%の転換率で選択的にダイオキシンを酸化分解できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同ダイオキシンを40-70%の転換率で選択的に酸化分解し、転換率が40%以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、40-70%の転換率でダイオキシンを再度酸化分解することができた。

## 実施例 1 2

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、Smで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を用い、その形状は、直径20 mm、厚さ0.5 mmの円板状とした。電極層は、ランタンマンガンナイトとSmで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で50 : 50とした複合体とした。酸化層は、酸

化銀、酸化タングステン、Smで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で20:20:30:30とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、ランタンマンガナイトとSmで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で60:40とし、複合体として作製した。

このように作製した酸化還元反応器で、5%CH<sub>4</sub>共存下でCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OHの部分酸化によるCH<sub>3</sub>COOHの合成を行った。400~600℃の温度条件で、電極間に通電することにより、CH<sub>4</sub>存在下にもかかわらず、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OHを選択的に部分酸化してCH<sub>3</sub>COOHが転換率70%で製造できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OHを選択的に部分酸化してCH<sub>3</sub>COOHを50~70%の転換率で製造し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50~70%の転換率でCH<sub>3</sub>COOHを再度製造することができた。

#### 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明の第1の態様によれば、以下のような効果が奏される。

- (1) 被処理物質の化学反応を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、高効率に被処理物質を処理できる化学反応システムを提供できる。
- (2) 窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らし、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化できる。
- (3) 上記化学反応システムの化学反応部の一部に、被処理物の酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入できる。

(4) 電子伝導相をイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成した化学反応部を有する化学反応システムを提供できる。

5      また、本発明の第2の態様によれば、以下のような効果が奏される。

(1) 被処理物質の化学反応を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できる化学反応システムを提供できる。

(2) 低消費電力により高効率に窒素酸化物を浄化できる。

10    (3) 化学反応システムを再活性化できる。

(4) 時間間隔をおいて通電若しくは電界印加を行い、化学反応部を活性化し、使用することが可能な、省エネルギー型電気化学反応システムを提供できる。

更に、本発明の第3の態様は、酸化還元反応による反応方法に係るものであり、本発明により、以下に記載されるような効果が奏される。

15    (1) 酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元する反応方法を提供することができる。

(2) 本発明の酸化還元反応器を用いた反応方法は、還元体あるいは酸化体を種々の酸化・還元能を有する物質の中から反応に合わせて選べるために、例えば、有機物、有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア、窒素酸化物等の所望の物質を高い選択性で酸化あるいは還元できる。

25    (3) 本発明は、例えば、水素やメタノール、酢酸等有用物質の合成、不純物の除去、ダイオキシンや排気ガス中窒素酸化物等の有害物の除去等に使用できる。(4) 本発明の方法は、還元体もしくは酸化体を通電

して再生できるので、それらの交換の必要がなく、メンテナンス負荷の軽い反応方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムであ  
って、酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対する  
5 カソード（還元相）及びアノード（酸化相）の両電極を基本単位として  
化学反応部を構成し、上記化学反応部における、イオン伝導体、電子伝  
導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイ  
オン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元性雰囲気若しく  
は減圧下で熱処理を行うことにより、上記化学反応部の一部に、被処理  
10 物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入したことを特  
徴とする、化学反応システム。
2. 上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接  
点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれら  
の接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成したことを特徴  
15 とする、請求項 1 記載の化学反応システム。
3. カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を  
導入したことを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。
4. カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を形成し  
、同層内に、上記酸化還元反応が行われる、ナノメートル～マイクロメ  
20 ートルの大きさの微小反応領域を導入したことを特徴とする、請求項 1  
記載の化学反応システム。
5. 上記微小反応領域の全体もしくは一部を構成する物質が、  
被処理物質に対して酸化及び還元作用を及ぼすことを特徴とする、請求  
項 1 記載の化学反応システム。
- 25 6. 上記金属相が、上記化学反応システムへの通電処理又は還  
元雰囲気中での熱処理により、電子伝導体又は混合導電体の一部若しく

は全体にわたり発生させた、酸化還元反応により生成した金属相の超微粒子からなることを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

7. 上記酸素欠乏部が、上記化学反応システムへの通電処理又は還元雰囲気中での熱処理により、イオン伝導体又は混合導電体の一部  
5 若しくは全体にわたり発生させた、酸化還元反応により生成した酸素欠乏層からなることを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

8. 上記微小反応領域の構成として、イオン伝導体と電子伝導体が少なくとも 1 ヲ所において直接接触している構造を有するか、又はその製造過程において接触していることを特徴とする、請求項 1 記載の  
10 化学反応システム。

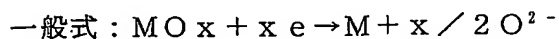
9. 電気化学セル表面から上記の化学反応が行われる空間へ被処理物質が到達する経路において、電子伝導を遮断可能な物質によるバリア層を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

10. 上記の化学反応が、物質、又はエネルギーの変換反応であることを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。  
15

11. 上記被処理物質が、窒素酸化物であることを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

12. 上記化学反応が、窒素酸化物の還元分解であることを特徴とする、請求項 10 記載の化学反応システム。

13. 上記化学反応システムにおいて、以下の一般式で表される化学反応、  
20



(M: 金属、O: 酸素原子、e: 電子)

- を生じせしめることを特徴とする、請求項 9 記載の化学反応システム。  
25

14. 請求項 1 から 13 のいずれかに記載の化学反応システム



を製造する方法であって、上記化学反応部における、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電処理又は還元雰囲気中での熱処理を行うことにより、上記化学反応部に、被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入することを特徴とする、化学反応システムの製造方法。

15 15. 上記物質が接して界面を構成する際に、いずれか一方又は両方が還元状態にあることを特徴とする、請求項14記載の方法。

10 16. 請求項1記載の化学反応システムにおいて、電流を通電することにより、電子伝導相又は混合導電相の金属相部と、イオン伝導相又は混合導電相の酸素欠乏部との対を形成することを特徴とする、化学反応システムの活性化方法。

15 17. 被処理物質の化学反応を行うための、1) 酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、2) 酸化及び／又は還元触媒、を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、上記化学反応部に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴とする、化学反応システム

20 。

18. 上記化学反応部として、酸素及び被処理物質の各々に対して選択性を有する還元相と、還元相に被処理物質を効率的に供給して処理するために必要なマイクロメートル以下の細孔を有する化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項17記載の化学反応システム。

25 19. 上記化学反応部として、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導

相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部の一部に被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする化学反応システム。

5            20.    上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成した化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項19記載の化学反応システム。

            21.    上記化学反応部として、カソードに、上記酸化還元反応  
10    が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項19記載の化学反応システム。

            22.    上記化学反応部として、カソードの上部に酸化還元反応  
            を司る作動電極層を有し、同層内に、上記酸化還元が行われる、ナノメ  
            ートル～マイクロメートルの大きさの微小反応領域を導入した化学反応  
15    部を用いたことを特徴とする、請求項17記載の化学反応システム。

            23.    上記被処理物質が、窒素酸化物であることを特徴とする、請求項17記載の化学反応システム。

            24.    上記化学反応が、窒素酸化物の還元分解であることを特徴とする、請求項22記載の化学反応システム。

20            25.    請求項17から24のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを使用する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、時間間隔をおいて通電もしくは電界印加を行い、化学反応部を活性化することを特徴とする、化学反応システムの使  
25    用方法。

            26.    請求項17から24のいずれかに記載の被処理物質の化

学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、カソードとアノードの間に1分～3時間の通電若しくは電界印加処理を行うことを特徴とする、化学反応システム

5 の活性化方法。

27. 通電電流5mA～1A又は印加電圧0.5V～2.5Vを加え、電気化学反応を生じさせる、請求項26記載の化学反応システムの活性化方法。

28. 酸素分圧が0%～21%(大気中)で通電若しくは電界

10 処理を行う、請求項26記載の化学反応システムの活性化方法。

29. 請求項17から24のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を500℃以上に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、還元若しくは減圧下で熱処理を行うことを特徴

15 とする、化学反応システムの活性化方法。

30. 酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器による酸化還元反応方法であって、カソードに還元体(R)を施して反応式 $AO_x + R \rightarrow RO_y + AO_{x-y}$ にもとづいて酸化物 $AO_x$ と還元体(R)の酸化還元反応により

20  $AO_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ )の還元物を生成させる、もしくはアノードに酸化体( $R'O_x$ )を施して反応式 $A + R'O_x \rightarrow R'O_{x-y} + AO_y$ にもとづいて化合物Aと酸化体( $R'O_x$ )の酸化還元反応により $AO_y$ の酸化物生成させる、ことを特徴とする反応方法。

31. カソードに、金属もしくは亜酸化物から成る還元体(R)

25 )を施して、(1)酸化物 $AO_x$  (xはAの酸化数の1/2)を該反応器に導入し、反応式 $AO_x + R \rightarrow RO_y + AO_{x-y}$ にもとづいて酸化物

$\text{AO}_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $\text{AO}_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、(2) 電極に通電して、反応式  $y/2 \text{e}^- + \text{RO}_y \rightarrow \text{R} + y/2 \text{O}_2$  (カソード)、 $y/2 \text{O}_2 \rightarrow y/4 \text{O}_2 + y/2 \text{e}^-$  (アノード) の電気化学反応で、酸化された還元体 ( $\text{RO}_y$ ) を還元して還元体 (R) を再生する、ことを特徴とする、請求項 30 記載の反応方法。

32. 酸化物  $\text{AO}_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $\text{AO}_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、還元体 (R) を再生する、請求項 31 記載の反応方法。

33. 還元体 (R) が、窒素酸化物還元体であり、反応式  $\text{NO}_x + \text{R} \rightarrow \text{RO}_x + x/2 \text{N}_2$  にもとづいて、窒素酸化物還元体と窒素酸化物  $\text{NO}_x$  の酸化還元反応により  $\text{N}_2$  の還元物を生成して  $\text{NO}_x$  を除去する、請求項 32 記載の反応方法。

34. 酸化還元反応器が、Ni、Cu、Fe から選ばれる 1 種以上の元素を 50% 以上含む金属あるいは亜酸化物から成る窒素酸化物還元体と、Au、Pt、Ag、Pd、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物、Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の電子伝導体から成る電極と、酸化ジルコニウムから成る酸素イオン伝導体の固体電解質を含む、請求項 33 記載の反応方法。

35. 窒素酸化物還元体のサイズが  $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、請求項 33 又は 34 記載の反応方法。

36. Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物、Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の酸化物系電子伝導体と、酸素イオン伝導体の固体電解質を接触させ、該電子伝導体にカソード電流を流して酸化物系電子伝導体の一部を還元して  $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  サイズの窒素酸化物還元体を形成する、請求項 33 記載の反応方法。

37. アノードに、酸化物から成る酸化体 ( $R' O_x$ ) を施して、(1) 化合物Aを該反応器に導入し、反応式  $A + R' O_x \rightarrow R' O_{x-y} + A O_y$  にもとづいて、化合物Aと酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物生成させる、(2) 電極に通電して、反応式  
5  $y O^{2-} + R' O_{x-y} \rightarrow R' O_x + y 2 e^-$  (アノード)、 $y 2 e^- + O_2 \rightarrow y 2 O^{2-}$  (カソード)、の電気化学反応で、還元された酸化物  $R' O_{x-y}$  を酸化して酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、ことを特徴とする、請求項30記載の反応方法。

38. 化合物Aと酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、請求項37記載の反応方法。

39. 化合物Aが、炭化水素、又は有機塩素化合物である、請求項37又は38記載の反応方法。

1 / 5

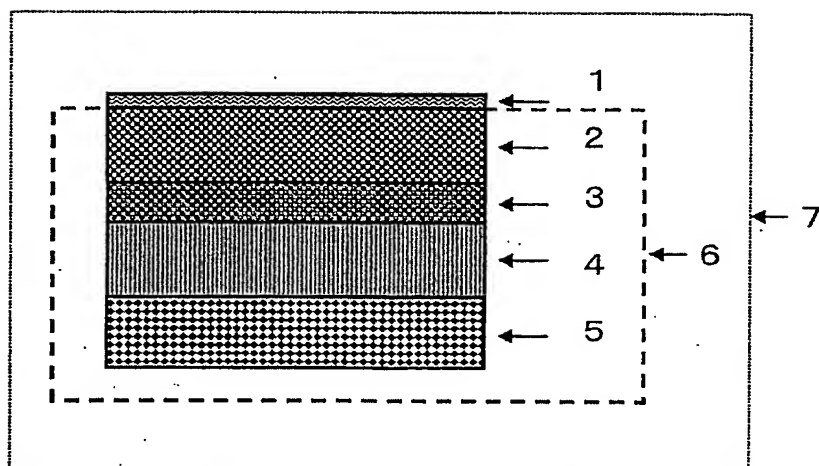


図 1

2 / 5

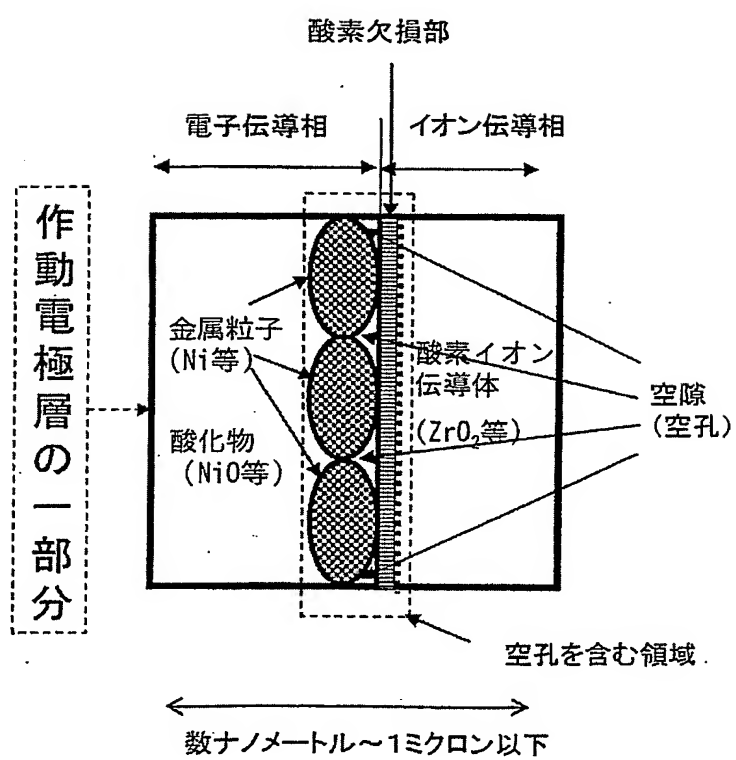


図 2

3 / 5

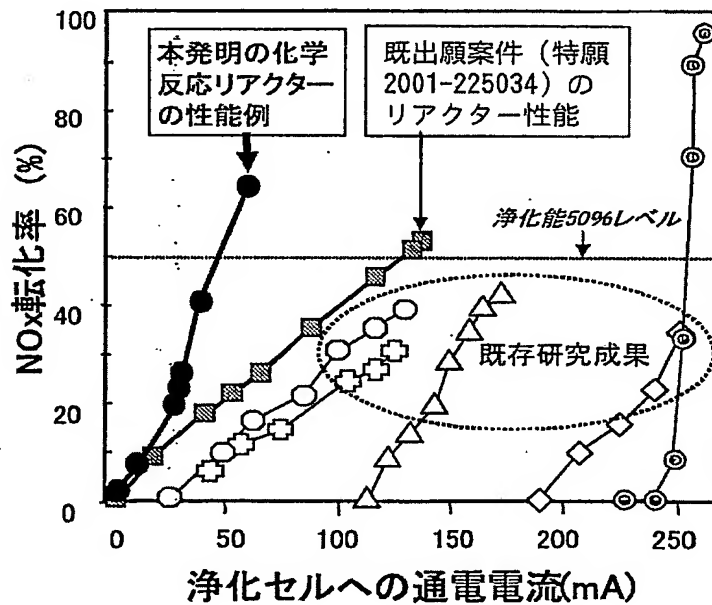
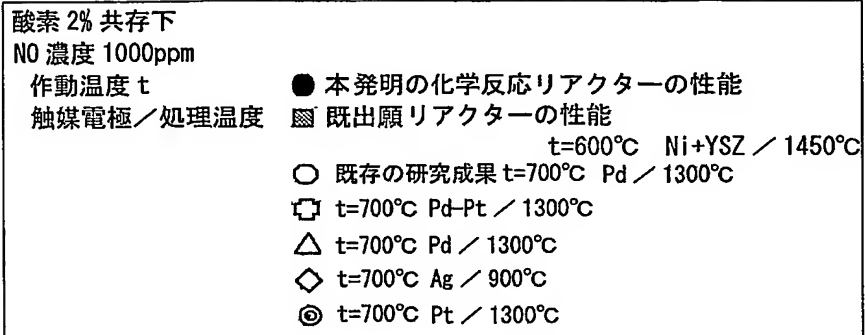


図 3



4 / 5

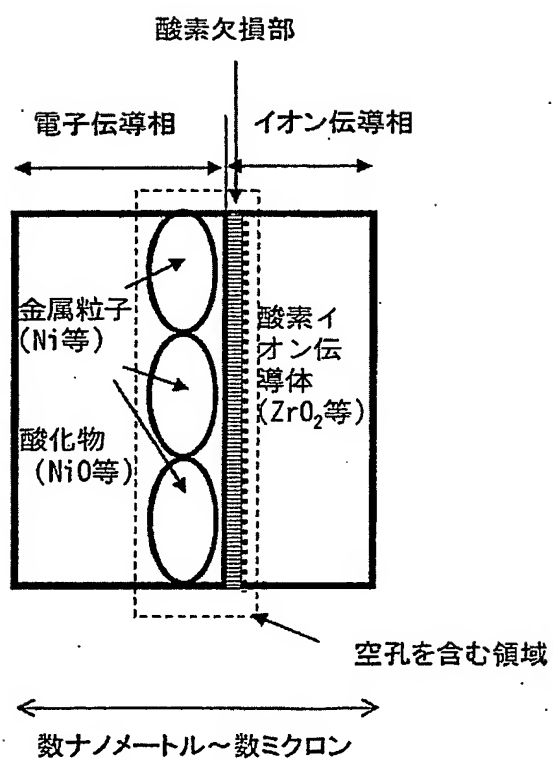


図 4

5 / 5

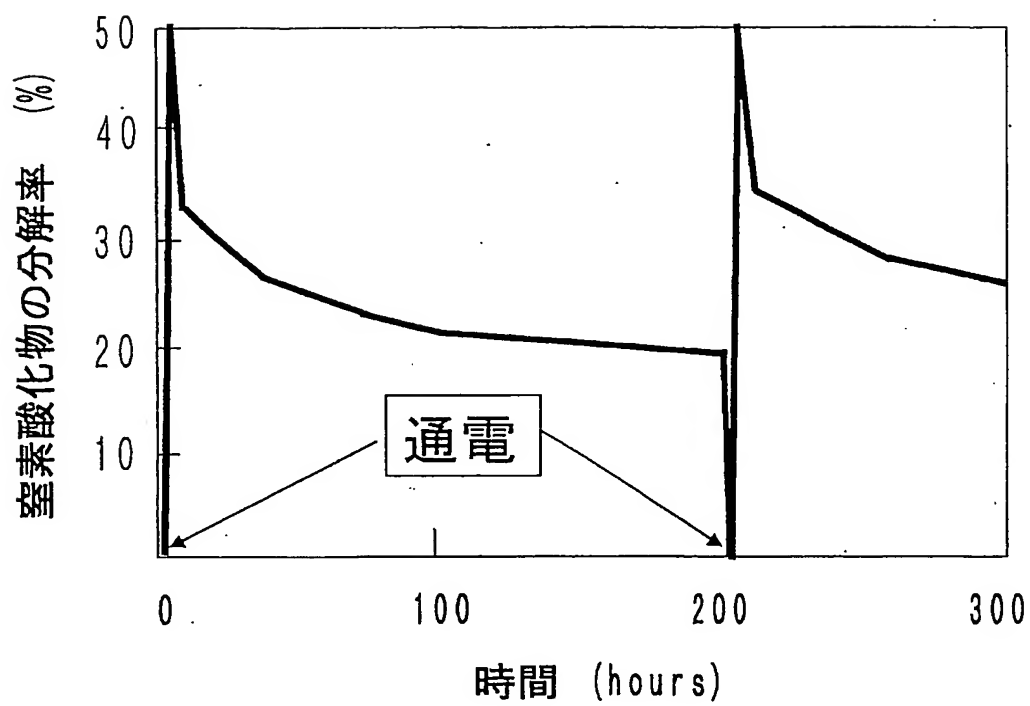


図 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01J19/08, F01N3/08, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01J19/08-19/12, F01N3/08, B01D53/00-53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-293371 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), (Family: none)	30-33, 37-39
A	Same as the above	1-29, 34-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J19/08, F01N3/08, B01D53/86

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J19/08-19/12, F01N3/08, B01D53/00-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-293371 A (三菱電機株式会社) 200 1. 10. 23 (ファミリーなし)	30-33, 37-39
A	同上	1-29, 34-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.11.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永 茂弘

4Q

8418

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**